tion with time and higher temperatures depending upon their ash contents in spite of slower rates of combustion than in the case of graphite sample.

The experiment suggested a presence of efficient heat evolution at the ashed surface of the sample derived from catalytic recombination of atomic oxygen. Some ash-containing samples gradually raised their surface temperatures during the combustion, whereas the rate of combustion decreased with time. The authors have therefore made a hypothesis that the inward diffusion of atomic oxygen was confined to an effective surface layer for combustion which thickness would be varied with the nature of the given sample. Logarithmic plots of the weight losses of coals and cokes supposing a proper amount of the sample as the effective

layer exhibited linear relations with time that meant the 1st order reaction. It appeared also that the side effect of decreasing concentration of atomic oxygen due to the catalytic recombination with increasing ash content in the effective surface layer was roughly counterbalanced with increasing rate coefficient caused by the heat evolution with the recombination.

(Received Jan. 20, 1975)

Keywords

Coal

Rate of combustion

Plasma-ashing

2-ピリジナルデヒド-2'-ヒドロオキシナフチルイミン による銅の吸光光度定量

飯盛 和代*, 飯盛 喜代春, 森 幸子**

(1974 年 11 月 5 日受理)

本試薬は 2-ピリジナルデヒドと 1-アミノ-2-ナフトールから簡単に合成され、水に難溶であるが銅(II)とは鋭敏に反応して深赤色水溶性の錯体を生成する。本試薬はピリジルアゾナフトール(PAN)と似た構造をもった 3 座配位子で、PAN より選択性に優れ、銅(II)と特異的に反応する。本試薬の錯体が水溶性であるため定量操作が簡単で精度よく迅速に銅を定量することができる。銅(II)の試料溶液の pH を 3~4 に調整した後、本試薬のアルコール溶液を加え、時々かき混ぜながら室温で 30 分~1 時間放置する。銅錯体を定量的に生成させた後、水で一定量にする。この溶液の吸光度を 482nm で測定し、銅の量を求める。検量線は銅として 0.2mg/l~6.0mg/l の範囲で原点を通る直線となった。

1 緒 言

ピリジナルデヒド誘導体が銅(II)の吸光光度定量試薬として有用であることは既に報告¹⁾した。これらの試薬はピリジン-2-アルデヒドと 2-アミノフェノール化合物との縮合で得られる Schiff 塩基である。この特徴は銅(II)に対して極めて優れた選択性をもっており、特に鉄(II)及び鉄(III)が共存している場合でもこれらのイオンの影響を受けない。これらの試薬を用いて種々の試料中の銅の定量を行い、満足な結果が得られたことは既に報告²⁾した。また、先に報告³⁾した Schiff 塩基

であるサリチルアルデヒド誘導体も、銅(II)の定量試薬として有用であるが、これら試薬の銅錯体が水に難溶であるため、銅錯体の沈殿を分離した後、それを酸で分解し、銅と反応した試薬の吸光度を測定して、間接的に銅を定量するため操作も煩雑で時間も長くなる。しかし、ピリジナルデヒド誘導体を用いると、この銅錯体が水溶性であるので、直接その吸光度を測定して、銅(II)を定量することができる。2-ピリジナルデヒド-2'-ヒドロオキシナフチルイミン(以下 PHN と略記)も、3 座配位子の Schiff 塩基であり、推定される構造は、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)と非常に似ている。PHN が PAN より有効な点は、生成した銅錯体が深赤色の水溶性で、そのまま直接吸光度測定し

* 佐賀短期大学: 佐賀県佐賀市多布施町 2-7-44

** 佐賀大学理工学部: 佐賀県佐賀市本庄町 1

て銅を定量することができることである。また, PHN は銅(II) に対する選択性に優れ, 銅(II) と鋭敏に反応するが, コバルト(II), ニッケル, 鉄(III) とはほとんど反応しない。銅錯体の吸光度の測定波長の付近に試薬自身の吸収がほとんどないことも便利である。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度の測定は, 日立製 101-003 型分光光電光度計を用い, 吸収セルは光路長 10 mm のガラス製を用いた。

2.2 試 薬

2.2.1 PHN の合成 1-アミノ-2-ナフトールの 37.2 g をビーカーにとり, 水 100 ml を加えてよく振り混ぜ, 水浴上で加熱して溶解する (このときかっ色溶液となる)。これにピリジン-2-アルデヒドの 16.2 g (1-アミノ-2-ナフトールと等モルにあたる) を徐々に滴下すると, 山吹色の沈殿が析出する。この沈殿をアルコールで再結晶させて精製する。黄緑色の針状結晶が得られる。mp 149°C。これは下記のような構造をとっていると推定され, 銅(II) と反応して銅錯体が生成すると考えられる。

化学式は $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$ と考えられ元素分析の結果は次のとおりである。

	C%	H%	N%
理論値	77.77	4.49	11.34
実測値	76.70	4.84	11.07

PHN は水に難溶であるが, アルコールにはよく溶ける。

2.2.2 試薬のアルコール溶液 PHN はアルコールにはよく溶けるので, 定量にあたっては (0.03~0.05)% のアルコール溶液とした。本試薬のアルコール溶液は, やや不安定で, 溶解直後では淡黄色であるが, 時間が経過するとかっ色になる。その状態を Fig. 1 に示した。

試薬を溶解した直後の溶液の吸収曲線は 480nm より

長波長で, 吸収は認められないが, Fig. 1 の A のように 2 日後になると, 吸収曲線が長波長側に移動し, 500nm 付近も吸収が認められるようになる。この試薬溶液を用いて銅錯体を生成させ, その吸収曲線を求めると C のようになり, 極大吸収を示す波長は試薬調製直後の溶液を用いたときと変わらぬが, 試薬の影響を受ける。試薬はアルコールに溶解後 (5~6) 時間は安定であるが, 実際定量の際は, 新鮮な溶液を用いたほうがよい。

Fig. 1 Absorption spectra of PHN and its Cu-complex at pH 3.5

A: PHN (1) on the 2nd day after preparation of alcoholic solution; B: PHN (2) immediately after preparation of alcoholic solution; C: Cu-complex produced using PHN (1); $[\text{R}] = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$; $[\text{Cu}] = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

2.2.3 銅標準溶液 特級の硝酸第二銅の結晶を水に溶かし, 0.1mg/ml とした。標定は EDTA 標準溶液を用い, キレート滴定法で行った。

2.2.4 緩衝溶液 pH 1.0~4.0 までは 1N 塩酸と 1M 酢酸ナトリウムを混合して調製し, pH 3.5~7.0 までは 0.1M 酢酸と 0.1M 酢酸ナトリウムを混合して調製した。

3 分析方法

3.1 定量操作

25 ml のメスフラスコに銅(II) の試料溶液 {銅として (0.01~0.20) mg を含む} の 10 ml をとり, これに緩衝溶液の 5 ml を加えて pH を 3~4 に調整する。次に, 本試薬のアルコール溶液を 5 ml {モル比で銅の量の (2~3) 倍を必要とする} を加え, 十分に混合しながら室温で 30 分間~1 時間放置する。水を加えて 25 ml とし, 波長 482nm における吸光度を測定し, これより, 銅の量を求める。対照液としては, 銅(II) を含まない水に, 上記と全く同様な操作を行ったものを用いた。

3.2 検量線

銅(II)の試料溶液の種々の濃度のものをとり、3.1の定量操作に従って処理したものについて、各々の銅の量に対する吸光度を測定した。検量線は銅(II)として0.2mg/l~6.0mg/lの範囲で原点を通る直線となった。また、この検量線から得られた分子吸光係数は、 1.3×10^4 で、先に報告¹⁾した2-ピリジンアルデヒド2'-ヒドロキシアニル、2-ピリジンアルデヒド-2'-ヒドロキシシ-5'-クロロアニルより値は大きい。

4 吸収曲線

銅(II)、コバルト(II)、ニッケルの各イオンを単独に含む溶液のそれぞれに、モル比で金属イオン量の2倍の本試薬のアルコール溶液を加え、室温で30分間~1時間放置し、各イオンの金属錯体を生成させ、発色した溶液の吸収曲線を求めた。また、純水に本試薬を加えて同様な処理をした溶液についても吸収曲線を求めた。その結果をFig. 2に示す。

Fig. 2 Absorption of reagent and its metal complexes

A : Co-complex; B : Cu-complex; C : Ni-complex;
D : PHN (reagent); $[M] = 3.0 \times 10^{-5}$ mol; $[R] = 6.0 \times 10^{-5}$ mol; pH = 3.5

これら金属錯体の極大吸収を示す波長は銅(II)、ニッケル、コバルト(II)の各錯体についてそれぞれ、482 nm, 470 nm, 506 nmであった。試薬自身の吸収は、450 nm~600 nmの範囲では認められなかった。従って、銅の吸光度測定に関して試薬の影響はないことが分かった。また、金属錯体のうちで、銅錯体が最も吸光度が大きく、ニッケル錯体、コバルト錯体の順に小さくなっている。

5 実験条件の検討

5.1 本試薬と各種金属イオンとの反応

予備的な実験として本試薬と各種金属イオンとの反応を定性的に調べた。その結果をTable 1に示した。

銅(II)のみが深赤色となり、鋭敏に反応するが、ニッケルが赤色、他はだいたい色が黄かっ色になることが分かった。銅(II)について、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩を用いて発色の状態を調べたが差はみられなかった。ほとんどのイオンは試薬を加えても沈殿を生じないが、水銀(塩化物)、ニッケル(酢酸塩)は沈殿となった。また、試薬を加えてから1日経過した場合、銅以外はすべてかっ色の沈殿となった。

5.2 錯体生成の時間による影響

銅(II)の試料溶液に本試薬を加えると、直ちに発色するが完全でなく、Fig. 3に示すように、時間の経過とともに発色は増していく。試薬を加えて30分間で発色は最大になり、それより2時間は安定であるが、それ以上経過すると、少しかっ色となり吸光度は減少する。そこで定量にあたっては、試薬添加後30分間~1時間の間に測定すればよい。

5.3 錯体生成の反応温度による影響

15°C~55°Cの間の一定温度の銅(II)の試料溶液及び試薬のアルコール溶液をその温度に30分間~1時間保

Table 1 Reaction of metal ions with the reagent

Ion	Just after added	After 30 min	After 1.5 hr	pH
—	light yellow	light yellow	yellowish orange	5.8
Cu(II)	deep red	deep red	deep red	3.9
Ni(II)	red	red	red	6.3
Co(II)	reddish violet	reddish violet	reddish violet	6.3
Fe(III)	yellowish brown	yellowish brown	yellowish brown	1.9
Cd(II)	orange	orange	orange	5.6
Al(III)	yellowish orange	yellowish orange	yellowish orange	3.6
Pb(II)	brown	brown	brown	4.1
Ba(II)	yellow	yellow	yellow	7.7
Hg(II)	brown	brown	brown	3.8
Zn(II)	reddish orange	reddish orange	reddish orange	4.7

Fig. 3 Effect of standing time on Cu-complex formation (measured at 482 nm)
 $[M] = 6.0 \times 10^{-5}$ mol; $[R] = 1.2 \times 10^{-4}$ mol; pH = 3.5

Fig. 4 Effect of reaction temperature on Cu-complex formation (measured at 482 nm)
 $[M] = 6.0 \times 10^{-5}$ mol; $[R] = 1.2 \times 10^{-4}$ mol; pH = 3.5

ち、急冷して水を加え一定量とした。その吸光度を測定した結果を Fig. 4 に示した。

反応温度は $15^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ までは吸光度が最大で一定値を示しているが、それより高温になると、吸光度がわずかながら減少する。従って測定するにあたって、試料及び試薬溶液の温度が室温より高い時には、 25°C 以下になるように冷却する必要がある。 25°C 以下の場合

室温で行って十分である。

5.4 錯体生成の pH による影響

5.1 の項で検討した結果妨害すると推定されるイオンとして、ニッケル、コバルト、鉄(III) が考えられる。これらの各イオンを単独に含む試料にそれぞれ緩衝溶液を加えて種々の pH に調節し、本試薬を加えて発色させ、その吸光度を測定した。その結果を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 Effect of pH on metal complexes formation (measured at 482 nm)

A : Cu-complex; B : Co-complex; C : Ni-complex;
 D : Fe-complex; $[M] = 3.0 \times 10^{-5}$ mol; $[R] = 6.0 \times 10^{-5}$ mol

銅(II) の場合は pH 3.0 から錯体の生成が認められ、pH 3.6 ではほとんど定量的に錯体が生成する。それより高い pH 3.6~6.5 までは一定した吸光度を示し、安定であった。コバルト(II)、ニッケル、鉄(III) の場合は pH 3.6~4.0 からいずれもわずかながら発色し、錯体の生成が認められるが、銅(II) の場合に比べると、吸光度が極めて小さい。しかし、pH 4.0 ぐらいからアルカリ側では吸光度が徐々に増加していく。その傾向は銅(II) の場合よりはるかに小さく、同じ pH を比較すると最も大きいコバルト錯体でも銅錯体のほぼ半分にすぎない。鉄(III) は非常に小さく、妨害が少ないことが分かった。

5.5 錯体生成の試薬の添加量による影響

銅錯体を定量的に生成させるための試薬の添加量について検討した。銅(II) を一定量とり、試薬の添加量を種々変化させて、それぞれの場合に、生成した銅錯体の吸光度を測定した。その結果は Fig. 6 に示した。

試薬の添加量をモル比で銅(II) の 2 倍量加えないと銅錯体は定量的に生成しないことが分かった。試薬の添

Fig. 6 Effect of the amounts of the reagent on the complex formation and determination of molar ratio of Cu-complex (measured at 482 nm)

$[Cu] = 5.0 \times 10^{-5}$ mol; pH=3.5

Fig. 7 Determination of molar ratio of Cu-complex at pH 3.5 by the continuous variation (measured at 482 nm)

A : $[Cu] + [R] = 5.5 \times 10^{-5}$ mol; B : $[Cu] + [R] = 2.3 \times 10^{-5}$ mol; C : $[Cu] + [R] = 1.5 \times 10^{-5}$ mol

加量を銅(II)の2倍量から更に増していても、吸光度は一定値を示し増加しない。すなわち、過剰の試薬を加えても吸光度への影響はないことが分かった。

6 銅錯体の組成

6.1 モル比法

Fig. 6 から分かるように、銅錯体の組成は、試薬と銅が 1 : 1 である。

6.2 連続変化法

6.1 の項のモル比法で得られた結果を確認するために連続変化法により、銅錯体の組成を検討して、Fig. 7 の結果が得られた。

生成した銅錯体の組成は、モル比法で得られた結果と全く一致した。この組成は銅の濃度に関係なく常に一定

であった。

7 共存イオンの影響

本試薬は 5.1 の項で検討されたように、銅(II)の外に、ニッケル、コバルト(II)、鉄(III)などとも反応すると考えられる。これら以外のイオンは銅の定量には影響しないことが分かった。しかし、ニッケル、コバルト(II)、鉄(III)に対しても、5.4 で検討した結果から、pH を適当に調節することにより、妨害を少なくすることができる。これらのイオンと銅(II)とが共存している試料について銅の定量を行い、その結果を Table 2 に示した。

これから分かるように、ニッケル、鉄(III)については、銅(II)の5倍量共存していても妨害はみられなかった。また、コバルト(II)については銅(II)の2倍量

Table 2 Effect of foreign ions (at pH 3~4, 482 nm)

Ion	Added as	Amounts of ion added (mg/l)	$[Ion]/[Cu]$ ratio of mol	Cu(II) taken (mg/l)	Cu(II) found (mg/l)	Error (mg)
Ni(II)	Nitrate	2.0	1.08	2.00	2.00	0.00
"	"	4.0	2.17	"	2.00	0.00
"	"	10.0	5.41	"	2.00	0.00
Co(II)	"	2.0	1.07	"	2.00	0.00
"	"	4.0	2.15	"	2.04	+0.04
"	"	10.0	5.39	"	2.16	+0.16
Fe(III)	"	2.0	1.13	"	2.00	0.00
"	"	4.0	2.27	"	2.03	+0.03
"	"	10.0	5.65	"	2.03	0.00

共存していても影響はないが, それ以上共存すれば妨害する. 鉄(III) も銅(II) の 5 倍量以上共存すれば影響を与える. いずれの場合も影響を与えるときは正の誤差であった.

文 献

- 1) 飯盛喜代春, 飯盛和代: 日化, **88**, 1292 (1967).
飯盛喜代春, 飯盛和代: 本誌, **17**, 171 (1968).
- 2) 飯盛和代: 日本栄養食糧学会西日本支部大会講演 (1972).
- 3) 飯盛喜代春: 日化, **82**, 101, 1176 (1961); **83**, 447, 450 (1962).
- 4) K. L. Cheng: *Anal. Chem.*, **30**, 243 (1958).

☆

The spectrophotometric determination of copper (II) by using 2-pyridinealdehyde-2'-hydroxynaphthylimine. Kazuyo ISAGAI*, Kiyoharu ISAGAI and Sachiko MORI** (*Saga Junior College, 44-7-2, Tafuse-machi, Saga-shi, Saga; **Chemical Institute, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi, Saga)

A spectrophotometric determination of copper(II) with 2-pyridinealdehyde-2'-hydroxynaphthylimine (PHN) was investigated. The method was based on deep red

coloration obtained when copper reacted with PHN. The procedure is as follows:

Transfer 10 ml of the sample solution containing less than 0.2 mg of copper(II) into a 25 ml-volumetric flask, and adjust the pH to 3~4 by adding 5 ml of acetate buffer solution. Then add 5 ml of (0.03~0.04)% PHN alcoholic solution, and allow to stand for (30~60) minutes. After standing, dilute to 25 ml with water, and measure the absorbance of the resulting solution at 482 nm against a reagent blank solution. Under the optimum conditions, the calibration curve was a straight line passing the origin in the range of (0.2~6.0) mg/l (final concentration) of the solution.

The apparent molar absorption coefficient of the complex at 482 nm was $1.3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$. Cobalt(II) interfered with the determination but nickel(II) and iron(III) as much as 5 times of copper(II) did not interfere. The molar ratio of copper(II) to PHN was found to be 1:1 by the continuous variation method.

(Received Nov. 5, 1974)

Keywords

Colorimetry

Copper(II)

2-Pyridinealdehyde-2'-hydroxynaphthylimine

ヨウ化物-MIBK による銅, カドミウム, 鉛, 銀, ビスマスの抽出及び原子吸光分析への応用

河野 隆年, 根守 章*

(1975 年 1 月 11 日受理)

原子吸光分析への前処理手段として溶媒抽出が用いられるが抽出法は一般に複雑となる. 著者は比較的操作の容易な方法として強酸からの抽出を報告した. 今回リン酸からのメチルイソブチルケトン(MIBK)へのヨウ化物抽出につき 18 種の元素について検討したところ先に報告した鉛をはじめ銅, カドミウム, 銀, ヒ素, アンチモンの大部分が抽出されることが判明した.

抽出される元素のうち銅, カドミウム, 鉛の 3 元素につき原子吸光分析による同時抽出を利用した定量法を検討し, 確立した方法を石灰石, 貝化石, 亜鉛ダイキャストに応用した.

1 緒 言

微量元素の定量法として原子吸光分析が用いられ, かつ感度の向上やマトリックス元素除去のため溶媒抽出が行われている. また数元素を同時抽出し原子吸光分析す

* 岩手県工業試験場: 岩手県紫波郡都南村津志田

る報告がなされており用水中においては山本ら¹⁾, 安田ら²⁾により, 排水中においては大楠ら³⁾によって, 食品においては堤ら⁴⁾により行われている. 著者は抽出法の比較的容易な方法として強酸からの抽出方法を報告した^{5)~8)}. 今回リン酸溶液からのヨウ化物による MIBK への抽出につき 18 種の元素を検討したところ銅, カド